

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-310039

(43)Date of publication of application : 02.12.1997

(51)Int.Cl.

C09D 7/12

B01J 35/02

C01B 33/12

C09D 5/00

(21)Application number : 08-150115

(71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 21.05.1996

(72)Inventor : MIYAMA SHIGEMICHI  
KIMURA NOBUO

## (54) PHOTOCATALYST COATING AGENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject coating agent containing specific amounts of a silicon compound, a metal oxide and a photocatalyst, being stable for a long period, free from increase in viscosity and precipitation of particles and useful for producing a structure carrying the photocatalyst.

SOLUTION: This photocatalyst coating agent contains

(A) 0.001-5wt.% silicone compound, (B) 0.01-30wt.% (as a

solid content) sol of a metal oxide and/or hydroxide and

(C) 0.1-30wt.% (as a solid content) powder and/or sol of

a photocatalyst. Furthermore, the component A

comprises preferably one or more kinds of alkoxysilanes

of the formula [R<sup>1</sup> is a 1-8C (substituted)alkyl; R<sup>2</sup> is a

1-8C (substituted)alkyl; (n) is 0 or 1-3], specifically

tetramethoxysilane, tetraethoxysilane,

methyltrimethoxysilane or methyltriethoxysilane and the

component B comprises preferably sol of metal oxide

and/or hydroxide of silicon, aluminum, etc., having ≤

50m<sup>2</sup>/g specific surface area after drying at 150°C.

S i R<sup>1</sup> n (O R<sup>2</sup>) 4 - n

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-310039

(43) 公開日 平成9年(1997)12月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 7/12	P S K		C 0 9 D 7/12	P S K
B 0 1 J 35/02			B 0 1 J 35/02	J
C 0 1 B 33/12			C 0 1 B 33/12	C
C 0 9 D 5/00	P S D		C 0 9 D 5/00	P S D

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平8-150115	(71) 出願人	000004307 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月21日	(72) 発明者	深山 重通 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式 会社小田原研究所内
		(72) 発明者	木村 信夫 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式 会社小田原研究所内
		(74) 代理人	弁理士 東海 裕作

(54) 【発明の名称】 光触媒コーティング剤

(57) 【要約】

【課題】光触媒活性は非常に高く、しかも光触媒作用により担体が劣化したり、光触媒が脱離したりすることがなく、光照射下でも長期間使用できる光触媒担持構造体を得ることができる光触媒コーティング剤を提供する。

【解決手段】シリコン化合物を0.001～5重量%、金属の酸化物および／または水酸化物のゾルを固形分として0.1～30重量%、並びに光触媒の粉末および／またはゾルを固形分として0.1～30重量%含有することを特徴とする光触媒コーティング剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコン化合物を0.001～5重量%、金属の酸化物および／または水酸化物のゾルを固形分として0.1～30重量%、並びに光触媒の粉末および／またはゾルを固形分として0.1～30重量%含有することを特徴とする光触媒コーティング剤。

【請求項2】シリコン化合物が、一般式(1)



〔但し、式中、 $\text{R}^1$ は炭素数1～8のアルキル基または(アミノ基、塩素原子、若しくはカルボキシル基で置換された)アルキル基を表し、 $\text{R}^2$ は炭素数1～8のアルキル基またはアルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表し、 $n$ は0, 1, 2, 3のいずれかの数を表す。〕で表されるアルコキシシラン類またはそれらの加水分解生成物の一種または2種以上であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒担コーティング剤。

【請求項3】金属の酸化物および／または水酸化物のゾルが、珪素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、ニオブウム、タンタラム、マグネシウム、タングステンおよび錫からなる群から選ばれた金属の酸化物および／または水酸化物のゾルで、150℃で乾燥後の比表面積が50m<sup>2</sup>/g以上のゾルからなるものであることを特徴とする請求項1に記載の光触媒コーティング剤。

【請求項4】シリコン化合物が、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランおよびそれらの加水分解生成物からなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒コーティング剤。

【請求項5】光触媒層と担体との間に接着層を設けた光触媒担持構造体を製造するためのコーティング剤において、(1)担体の上に塗布する接着層の塗布液として、シリコン含有量2～60重量%のシリコン変性樹脂、ポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂、またはコロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂を樹脂固形分として1～50重量%含む溶液からなる塗布液と、(2)接着層の上に塗布する光触媒層の塗布液として、シリコン化合物を0.001～5重量%、金属の酸化物および／または水酸化物のゾルを固形分として0.1～30重量%、および光触媒の粉末および／またはゾルを固形分として0.1～30重量%を含む液からなる塗布液の2種の塗布液により構成されるものであることを特徴とする光触媒コーティング剤。

【請求項6】接着層の塗布液に含まれる樹脂が、ポリシロキサンを含有する樹脂であり、かつ、ポリシロキサンが炭素数1～4のアルコキシ基を有するアルコキシシランの加水分解物あるいは該加水分解物から生成されるものであることを特徴とする請求項5に記載の光触媒コーティング剤。

【請求項7】接着層の塗布液に含まれる樹脂が、コロ

イダルシリカを含有する樹脂であり、かつ、コロイダルシリカの粒子径が、10ナノメートル以下であることを特徴とする請求項5記載の光触媒コーティング剤。

【請求項7】接着層の塗布液に含まれる樹脂が、ポリシロキサンを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする請求項5に記載の光触媒コーティング剤。

【請求項8】接着層の塗布液に含まれる樹脂が、コロイダルシリカを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする請求項5に記載の光触媒コーティング剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、脱臭、殺菌、防汚、水処理、藻の成育抑制及び各種化学反応等に用いられる光触媒を担持した構造体を製造するためのコーティング剤に関するものであり、特に高温多湿の環境下で使用される光触媒担持構造体用のコーティング剤として、常温で長期間保存しても粘度増加や粒子沈降のない安定な光触媒コーティング剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】紫外線のエネルギーによって、脱臭、殺菌、防汚、水の浄化、大気処理等の各種の化学反応を進行させる光触媒として、 $n$ 型半導体の酸化チタンが知られている。光触媒を粉末状もしくは溶液に懸濁させた形で使用した方が一般的に触媒活性が高いと言われているものの、実用的には何らかの担体上に担持した形で使用せざるを得ない場合が多い。光である紫外線のエネルギーを有効に利用するためには、担体の形状は光の照射面積を広く取ることが可能な紙状やシート状にする方が有利であり、しかも光触媒により化学反応を起こさせたい反応物との接触面積を大きくするためには、その表面が多孔質構造である方が好ましい。

【0003】光触媒を担持する担体材質としては、種々提案されており、(A)ニトロセルロース、ガラス、ポリ塩化ビニル、プラスチック、ナイロン、メタクリル樹脂、ポリプロピレン等光透過性物質(特開昭62-66861)、(B)ポリプロピレン繊維、セラミック(特開平2-68190)、(C)ガラス、セラミック、ナイロン、アクリル、ポリエステル(特開平5-309267)等がある。しかし、これらの材質の中で、有機物を主体とするものは、光触媒を担持するとその触媒作用により有機物が分解されたり劣化したりすることが報告されており、耐久性に問題があった(大谷文章、高分子加工42巻、5号、P18(1993)、清野 学著、"酸化チタン" 技報堂、P165)。

【0004】また、担体材料が、ガラスやセラミック等の無機物の場合であっても、光触媒を担持するために有機高分子樹脂を接着剤に用いると、光触媒粒子表面が樹脂により被覆されるために触媒活性が低下するばかりか、この樹脂が光触媒作用により分解劣化を起こし、耐久性にも問題が生じた。そこで、担体材料が無機物の場

合には、有機物が全く残存しないスパッタリング法（特開昭60-044053）、有機チタネートの塗布一焼成法（特開昭60-118236）やチタニアゾルの吹き付け一焼成法（特開平05-253544）等の方法が採用されている。しかし、これらの方法は、担体上で光触媒粒子の生成、結晶化及び担体との接着性を持たせるために、高温での焼成が必要であり、大面積の担持ができにくいばかりか、樹脂が熱分解してしまうため汎用樹脂には担持できない上に、製造コストが高いという問題があった。

【0005】一方、光触媒をガラス繊維紙に担持するために、接着剤として金属酸化物ゾルを用いる方法（特開平5-309267）が提案されている。しかし、シリカゾル等の金属酸化物ゾルの接着力はファン・デル・ワールス力によるものである為に非常に弱く（ファインセラミックス 第1巻 p216～223 1980）、耐久性が不十分であり、また、高温での焼き付け処理が必要であったりして、種々の担体に適用できるものではなかった。また、実際に担持体を得るための塗布液を得るためシリカゾル溶液と光触媒であるチタニアゾル溶液混合しても分散安定性の良い塗布液は得られないという問題があった。

【0006】また、光触媒粉末をシリカや粘土鉱物等の金属酸化物ゲルに担持した例においては、担体の吸着剤としての効果によりプロピオンアルデヒドガスの光触媒分解反応が促進されたとした報告がある（シンポジウム”光触媒反応の最近の展開”予稿集、1994、光機能材料研究会、2-11、p.39）。しかしながら、こうした金属酸化物ゲルの中に均一に分散させた光触媒を高い触媒活性を維持したまま、接着性、耐久性、耐沸騰水性に問題のない担持体を得たと言う報告は皆無であった。また、シリカゾルの溶液中に分散させた光触媒である酸化チタンの粉末もしくはゾルは不安定であり1～2ヶ月を経過すると溶液の粘度が上昇したり、粒子沈降が起きたりして長期間の保存は困難であった。

【0007】さらに、光触媒をフッ素樹脂で固定化する方法も提案されている（特開平6-315614）。しかし、フッ素樹脂は高価であるばかりか、光触媒粒子を強固に接着するためには、触媒粒子表面の多くをフッ素樹脂で覆ってしまうことが必要で、その結果、触媒活性は、粉末単独の時に比べて著しく低下してしまうと言う問題があった。また、フッ素樹脂やポリシロキサンなどの難分解性物質の中に通常の塗料技術を使用して光触媒を混練して基体に担持した例（EP0633064）もあるが、耐久性に問題があり使用範囲が極めて限定されるものであった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、種々の環境で使用される場合の光触媒担持体用のコーティング剤が解決しなくてはならない課題として、該コーティン

グ剤を使用して得られる担持体が、（1）光触媒と担体との接着性が例えば沸騰水中に浸漬された後でも良好であること、（2）光触媒活性が担体上へ担持されることにより大きく低下しないこと、（3）紫外線照射によって担持した光触媒による担体及び接着層の劣化がおきず長期にわたって強度を維持し耐久性を保っていることの3点が挙げられる。更に、コーティング剤自身が持つべき特性としては、最低でも1ヶ月望ましくは3ヶ月以上安定に常温で保存可能であることが必要である。本発明は、脱臭、殺菌、防汚、排水処理、藻の成育抑制及び各種の化学反応に使用可能で、かつ上記の課題が解決可能な光触媒を担持した構造体を製造するためのコーティング剤を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するために、本発明者らは、シリコン化合物を0.001～5重量%、金属の酸化物および/または水酸化物のゾルを固形分として0.1～30重量%、並びに光触媒の粉末および/またはゾルを0.1～30重量%を含有した光触媒コーティング剤が、長期にわたり安定で粘度増加や粒子沈降がないことを見出し本発明を完成した。以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明は、シリコン化合物を0.001～5重量%、金属の酸化物および/または水酸化物のゾルを固形分として0.1～30重量%、及び光触媒の粉末および/またはゾルを0.1～30重量%を含有することを特徴とする光触媒コーティング剤である。

【0011】本発明の光触媒層の塗布液中に添加するシリコン化合物としては、例えば、 $\text{SiR}^1_n(\text{OR}^2)_{4-n}$ 、（但し、 $n$ は0、1、2、3のいずれかの数を表し、 $\text{R}^1$ はC1～C8のアルキル基もしくはアミノ基、クロル基、カルボキシ基で置換されたアルキル基を表し、 $\text{R}^2$ はC1～C8のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されたC1～C8のアルキル基を表す）で示されるアルコキシシラン及びその加水分解縮合物が使用可能である。通常 $\text{R}^1$ としては、メチル基、エチル基、ビニル基、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル基、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピル基、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピル基、 $\gamma$ -クロロプロピル基、 $\gamma$ -メルカプトプロピル基、 $\gamma$ -アミノプロピル基、 $\gamma$ -アクリロキシプロピル基などがあり、 $-\text{OR}^2$ としては、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $i$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、 $\beta$ -メトキシエトキシ基、 $\beta$ -エトキシエトキシ基、2-エチルヘキシロキシ基などのC1～C8のアルコキシ基のものがある。

【0012】光触媒層の塗布液中にシリコン化合物を少量添加することにより、長期間保存しても粘度増加や粒子沈降の少ない安定な光触媒塗布液を得ることができる。シリコン化合物の添加量は、固形分として光触媒層の塗布液中に0.001～5重量%加えることが望まし

い。0.001重量%未満では光触媒層塗布液の長期保存時の安定性が低下し、5重量%より多量の添加では光触媒活性の低下が著しい。光触媒層の塗布液中へのシリコン化合物の添加方法としては、光触媒粉末もしくはゾルの液中へ添加する方法や、光触媒とともに添加する金属酸化物および／または水酸化物のゾルの液中へ添加する方法など種々の方法が可能である。部分加水分解されたシリコン化合物が添加されていても良い。

【0013】光触媒層の塗布液中の金属の酸化物および／または水酸化物のゾルは、乾燥後に光触媒を固着し、接着層と強固に接着させるだけでなく、乾燥ゲルが多孔質であることから吸着性を持っており、光触媒活性を高める効果もある。この金属の酸化物および／または水酸化物のゾルの光触媒層の塗布液中での含有量は、0.1～30重量%が好ましい。0.1重量%未満では、接着層との接着が不十分となり、30重量%より多量では、塗布液に加えらる光触媒の量は粘度の関係から少なくなり光触媒活性が不十分となる。この金属の酸化物および／または水酸化物のゾルの金属成分としては珪素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、ニオブウム、タンタラム、マグネシウム、タングステン、錫の中から選ばれた金属が好ましい。金属成分としては、単独あるいは2種以上の組み合わせのいずれでも良く、その組み合わせの例としては、珪素-アルミニウム、珪素-チタニウム、珪素-ジルコニウム、珪素-ニオブウム、珪素-マグネシウム、珪素-タングステン、珪素-錫、アルミニウム-チタニウム、アルミニウム-ジルコニウム、アルミニウム-ニオブウム、アルミニウム-タンタラム、アルミニウム-錫、チタニウム-ジルコニウム、珪素-アルミニウム-ジルコニウムなどが好ましく、更に好ましくは珪素-アルミニウム、珪素-チタニウム、珪素-ジルコニウム、珪素-錫、珪素-チタニウム-アルミニウム、珪素-チタニウム-ジルコニウムなどの酸化物および／または水酸化物が適している。

【0014】これらの酸化物および／または水酸化物のゾルを150℃で乾燥して得られるゲルの比表面積が50m<sup>2</sup>/g以上あると、接着性はより強固になり、触媒活性も向上する。実際の使用に当たっては、これらの金属のゾルを混合したり、共沈法などの方法で作られる複合酸化物ゾルを使用しても良い。光触媒の粉末またはゾルとの複合化には、ゾルの状態で均一混合するか、もしくは、ゾルを調製する前の原料の段階で混合するのが望ましい。ゾルを調製する方法には、金属塩を加水分解する方法、中和分解する方法、イオン交換する方法、金属アルコキシドを加水分解する方法等があるが、ゾルの中に光触媒の粉末またはゾルが均一に分散された状態で得られるものであればいずれの方法も使用可能である。但し、ゾル溶液中に多量の不純物が存在すると、光触媒の接着性や触媒活性に悪影響を与えるので、不純物の少ないゾルの方が好ましい。

【0015】本発明に使用される光触媒層の塗布液中に使用する光触媒は、粉末状、ゾル状、溶液状など、光触媒層の乾燥温度で乾燥した時に、接着層と固着して光触媒活性を示すものであればいずれも使用可能である。特にゾル状の光触媒溶液を使用した場合、粒子径が20nm以下、好ましくは10nm以下のものを使用すると、光触媒層の透明性が向上し、直線透過率が高くなるため、透明性を要求されるガラス基板やプラスチック成形体に塗布する場合に好ましい。また下地の担体に色や模様が印刷されたものの場合にこうした透明な光触媒層を塗布すると下地の色や柄を損なうことがないので好ましい。

【0016】光触媒層の塗布液中に添加する光触媒としては、TiO<sub>2</sub>、ZnO、SrTiO<sub>3</sub>、CdS、GaP、InP、GaAs、BaTiO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>NbO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、Cu<sub>2</sub>O、SiC、SiO<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>、InPb、RuO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>など、および、これらにPt、Rh、RuO<sub>2</sub>、Nb、Cu、Sn、Ni、Feなどの金属および／またはこれらの金属の酸化物を添加したものが全て使用することができる。光触媒層の塗布液中の光触媒粉末もしくはゾルの含有量は、多量なほど触媒活性が高くなるが、接着性と取扱い易さの点から0.1～30重量%が好ましい。

【0017】本発明の光触媒層の塗布液に含まれるシリコン化合物としては、アルコキシシラン、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどの1種又は2種以上を挙げることができる。またこれらのアルコキシシランが加水分解して脱水縮合した加水分解生成物も使用することができる。

【0018】また、本発明の光触媒コーティング剤は、光触媒層と担体との間に接着層を設けるため、担体の上に塗布する接着層の塗布液を併用することもできる。塗布液としては、シリコン含有量2～60重量%のシリコン変性樹脂、ポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂やコロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂を樹脂固形分として1～50重量%含む溶液を使用することができる。

【0019】光触媒層と担体との間に設けた接着層は、下地の担体を光触媒作用による劣化から保護する作用と光触媒層を担体に強固に接着させる作用を有しており、また接着層自身が光触媒作用による劣化を受けにくいという特徴を有している。

【0020】光触媒コーティング剤に使用する接着層の塗布液に使用する樹脂としては、シリコン含有量2～60重量%のアクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂、ポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂、もしくは、コロイダルシリカを5～40重量%含有した樹脂が、光触媒を強固に接着

し、担体を光触媒から保護するのに適当である。シリコン含有量が2重量%未満のアクリルシリコン樹脂等のシリコン変性樹脂、ポリシロキサン含有量が3重量%未満の樹脂、もしくは、コロイダルシリカ含有量が5重量%未満の樹脂では、光触媒層との接着が悪くなり、また、接着層が光触媒により劣化し、光触媒層が剥離し易くなる。シリコン含有量60重量%を超えるアクリルシリコン樹脂等のシリコン変性樹脂では、接着層と担体との接着が悪く、また、接着層の硬度が小さくなるために耐摩耗性が悪くなる。ポリシロキサン含有量が60重量%を超える樹脂、もしくは、コロイダルシリカ含有量が40重量%を超える樹脂では、接着層が多孔質となり、担体と接着層との間の接着性が悪くなったりして、共に光触媒は担体より剥離し易くなる。

【0021】接着層の塗布液に使用する樹脂が、アクリルシリコン樹脂やエポキシシリコン樹脂等のシリコン変性樹脂の場合、シリコンの樹脂への導入方法は、エステル交換反応、シリコンマクロマーや反応性シリコンモノマーを用いたグラフト反応、ヒドロシリル化反応、ブロック共重合法等種々あるが、どのような方法で作られた物でも使用できる。シリコンを導入する樹脂としては、アクリル樹脂やエポキシ樹脂が成膜性、強靱性、担体との密着性の点で最も優れているが、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等のような物でも使用できる。これらの樹脂は、溶剤に溶けたタイプであってもエマルジョンタイプであってもどちらでも使用できる。架橋剤などの添加物が含まれていても何等问题はない。

【0022】接着層の塗布液に使用する樹脂がポリシロキサンを含有する場合、そのポリシロキサンが炭素数1～4のアルコキシ基を持ったシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物から生成した物である時に、接着性及び耐久性が、より向上した担持構造体を得られる。シリコンアルコキシドのアルコキシ基の炭素数が5を超えると、高価であり、しかも、加水分解速度が非常に遅いので、樹脂中で硬化させるのが困難になり、接着性や耐久性が悪くなる。部分的に塩素を含んだシリコンアルコキシドを加水分解したポリシロキサンを使用することもできるが、塩素を多量に含有したポリシロキサンを使用すると、不純物の塩素イオンにより、担体が腐食したり、接着性を悪くする。ポリシロキサンの樹脂への導入方法としては、シリコンアルコキシドモノマーの状態では樹脂溶液へ混合し、接着層形成時に空気中の水分で加水分解させる方法、前もって、シリコンアルコキシドを部分加水分解した物を樹脂と混合し、更に、保護膜形成時に空気中の水分で加水分解する方法等種々あるが、樹脂と均一に混合できる方法なら、どのような方法の物でも良い。また、シリコンアルコキシドの加水分解速度を変えるために、酸や塩基触媒を少量添加しても構わない。ポリシロキサンを導入させる樹脂としては、ア

クリル樹脂、アクリルシリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂、シリコン変性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等のような物でも使用できるが、アクリルシリコン樹脂やエポキシシリコン樹脂を含むシリコン変性樹脂が耐久性の点で最も優れている。

【0023】接着層の塗布液に使用する樹脂が、コロイダルシリカを含有する樹脂の場合、そのコロイダルシリカの粒子径は、10ナノメートル以下が好ましい。10ナノメートル以上になると、接着層中の樹脂は光触媒により劣化し易くなるばかりか、光触媒層と接着層との接着も悪くなる。このコロイダルシリカを樹脂に導入する方法としては、樹脂溶液とコロイダルシリカ溶液を混合後、塗布一乾燥して保護膜を形成する方法が最も簡便であるが、コロイダルシリカを分散した状態で、樹脂を重合し、合成したものを使用しても良い。コロイダルシリカと樹脂との接着性および分散性を良くするために、シランカップリング剤でコロイダルシリカを処理して用いても良い。コロイダルシリカを導入させる樹脂としては、アクリル樹脂、アクリルシリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂、シリコン変性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等のような物でも使用できるが、アクリルシリコン樹脂やエポキシシリコン樹脂を含むシリコン変性樹脂が最も耐久性の点で優れている。コロイダルシリカは、珪酸ナトリウム溶液を陽イオン交換することにより作られるシリカゾルであっても、シリコンアルコキシドを加水分解して作られるシリカゾルであっても、どのようなものでも使用できる。

【0024】なお、接着層の塗布液に使用する樹脂に光触媒作用による劣化を抑える目的で、光安定化剤及び／又は紫外線吸収剤等を混合することにより耐久性を向上させることができる。使用できる光安定化剤としては、ヒンダードアミン系が良いが、その他の物でも使用可能である。紫外線吸収剤としてはトリアゾール系などが使用できる。添加量は、樹脂に対して0.005wt%以上10wt%以下、好ましくは0.01wt%以上5wt%以下である。また、接着層上をシラン系若しくはチタン系カップリング剤で処理すると光触媒層との接着性が向上することがある。

【0025】接着層の塗布液に使用する樹脂としては、上記の樹脂を単独もしくは混合して使用するのが良く、有機溶剤溶液としてもしくは水性エマルジョンとして、樹脂固形分1～50重量%の塗布液を使用するのが望ましい。樹脂固形分濃度が1%以下の塗布液では、接着層が薄くなり過ぎて光触媒層の接着が困難になり、樹脂固形分が50重量%以上の塗布液では、接着層が厚くなり過ぎて良好な塗膜にならないだけでなく、粘度が高くなり過ぎてハンドリングが困難になったりする。

【0026】接着層を担体に塗布する方法としては、塗

布液をスクリーン印刷法、グラビア印刷法、ロールコート法、スプレー吹き付け法、ディップコーティング法、スピンコーティング法等で塗布し、乾燥する方法が使用できる。乾燥する温度は、溶媒や樹脂の種類によっても異なるが、一般的に150℃以下が良い。

【0027】光触媒層を接着層上へ形成するには、金属の酸化物および／または水酸化物のゾル溶液中に光触媒の粉末もしくはゾルを分散した光触媒層の塗布液を接着層を形成すると同様の方法で形成可能である。金属の酸化物および／または水酸化物のゾルの前駆体溶液の状態で光触媒を分散し、コート時に加水分解や中和分解してゾル化もしくはゲル化させるような塗布液を使用しても良い。ゾル溶液を塗布液として使用する場合には、安定化のために、酸やアルカリの解膠剤等が添加されていても良い。また、光触媒層の塗布液中に光触媒に対し、5重量%以下の界面活性剤などを添加して、接着性や操作性を良くすることもできる。光触媒塗布液の乾燥温度としては、担体材質及び接着層の塗布液中の樹脂材質によっても異なるが、50℃以上200℃以下が好ましい。

【0028】光触媒層の塗布液中に結晶粒子径が40nm以下の光触媒粒子および150℃で乾燥後の比表面積が50m<sup>2</sup>/g以上の金属の酸化物および／または水酸化物のゾルを用いると、光触媒層の全光線透過率は向上し、光触媒層の全光線透過率は70%以上となる。波長550nmの全光線透過率が、70%以上になるように担持すると担体が透明な場合、透過した可視光線を照明として利用できる。また、担体の不透明な場合でも、担体上の柄を損なうことがないので装飾性の上でも有用となる。

【0029】担体の形状としては、フィルム状、板状、管状、繊維状、網状等どのような複雑な形状にでも、この接着層の塗布液と光触媒層の塗布液を使用した光触媒コーティング剤によって、光触媒担持構造体を得ることができる。また、担体の大きさは10ミクロン以上であれば、本光触媒コーティング剤によって光触媒を強固に担持することができる。担体材質としては、担持する時に熱をかけられない有機高分子体や天然繊維、熱や水などで酸化腐食変形し易い金属、ガラスなどにこの接着層の塗布液と光触媒層の塗布液を使用した光触媒コーティング剤によって、高触媒活性、高耐久性を示す担持構造体が得られる。担体と接着層との密着性を良くするために、表面を放電処理やプライマー処理等をした担体を用いても良い。また、ポリエステルや延伸加工されたポリプロピレン等のフィルム表面に本コーティング剤を使用して光触媒を担持し、裏面に粘着剤と剥離用のセパレーターフィルムを付けて、窓ガラス等への張り付け時に剥離セパレーターフィルムを剥して対象物へ張り付けることも可能である。

【0030】本発明に示す光触媒コーティング剤を使用

した光触媒構造体としては、建築用塗料、壁紙、窓ガラス、ブラインド、カーテン、カーペット、照明器具、照明灯、ブラックライト、船底・漁網防汚塗料、水処理用充填剤、農ビフィルム、防草シート、各種包装資材等に使用できるが、特に高温多湿の環境下で使用される場合にその優れた特性を発揮する。

【0031】接着層の塗布液と光触媒層の塗布液を使用した本光触媒コーティング剤により製造した光触媒担持構造体は、紫外線強度3mW/cm<sup>2</sup>のブラックライトの光を温度40℃、相対湿度90%のもとで500時間照射した後でも、JIS K5400の基盤目テープ法による付着性が、評価点数6点以上を維持するような高耐久性を示すものも出来る。

【0032】また、本発明による光触媒コーティング剤を使用して得られる担持構造体は、JIS K5400に規定されたサンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験において、500時間経過後も、表面の割れ、膨れ、ヒビわれ、剥離、白亜化などがなく、付着性が基盤目テープ法で評価点数6点以上を維持するような高耐候性を示すものも得られており、前述のような厳しい環境下でも優れた特性を発揮するものとなっている。

【0033】

【実施例】以下実施例、比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。本発明にかかる光触媒コーティング剤を使用して得られる光触媒担持構造体の特性評価は以下に示す1)から7)の項目に記した方法により評価した。

【0034】1) 光触媒活性の評価

大きさ70mm×70mmの光触媒を担持した試料を容積4Lのバイレックス製ガラス容器中に設置した。この容器中に空気とアルデヒドの混合ガスを、アルデヒド濃度が500ppmになるように加えた。担持試料に紫外線強度2mW/cm<sup>2</sup>のブラックライト(FL 15BL-B 松下電器(株)製)の光を2時間照射後、容器内部のアルデヒドガス濃度をガスクロマトグラフにより測定し、その減少量より光触媒活性を評価した。評価基準は、下記の通りとした。

2時間照射後のアルデヒドガス濃度	評価
50ppm以下	A
50～200ppm	B
200～300ppm	C
300～450ppm	D
450ppm以上	E

【0035】2) 付着性評価

JIS K 5400に規定する基盤目テープ法試験により、付着性の評価を行った。切り傷の間隔を2mmとし、ます目の数を25コとした。評価点数は、JIS K 5400に記載の基準で行った。

【0036】3) 沸騰水中への浸漬試験



導電率が、 $170 \sim 230 \mu S/cm$ の範囲の水道水を1000mlのバイレックスガラス製ビーカーに少量の沸石とともに入れ、加熱沸騰後に70mm×70mmに切りだした試料全体が水中に沈むように市販のクリップで吊り下げる。15分間沸騰水中に漬けた後、室温下4時間放冷し乾燥させた後で2)に記載した付着性試験を行い、JIS K5400に記載の基準により評価点数を求めた。

#### 【0037】4) 全光線透過率

接着層及び光触媒層を塗布担持する前の担体をリファレンスとして、担持した試料の波長550nmの全光線透過率を自記分光光度計(日立製作所製 U-4000型)で測定した。

#### 【0038】5) 耐久性評価

塗布担持した試料にブラックライトで紫外線強度 $3 mW/cm^2$ の光を温度40℃、相対湿度90%の恒温恒湿槽内で500時間照射後、JIS K5400に規定の碁盤目テープ法による付着性を測定し、耐久性の評価とした。評価点数は、付着性評価と同じである。

#### 【0039】6) サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験

JIS K5400に規定されたサンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験を、スガ試験機(株)製WEL-SUN-HCH型を使用して行った。試験時間500時間、ブラックパネル温度63℃、120分サイクル、18分間降雨の条件で行い、光触媒を塗布担持した試料3枚を試験後に、膨れ、割れ、はがれ、白亜化の有無及び表面の変化を、目視により促進耐候性試験にかけない原状試験片と比較し次の評価基準により判定した。

<評価基準> A: 試験試料3枚ともに全く変化がないもの

B: 試験試料3枚の内の1～2枚に僅かに変化の認められるもの

C: 試験試料3枚ともに僅かでも変化が認められるもの、もしくは1～2枚に明らかに大きな変化が認められるもの

また、促進耐候性試験の前後における、碁盤目テープ試験法による付着性試験をJIS K5400に規定された方法に準拠して、碁盤目の間隔を2mmとして行った。

#### 【0040】7) 抗菌性評価

5cm角に切りだした試料を80%エタノールで消毒し150℃で乾燥して滅菌後、予め前培養と希釈を行って菌濃度を105個/mlに調節しておいた大腸菌の菌液を0.2ml試料面に滴下しインキュベーター内にセットした。ブラックライト(15W×2本、光源との距離10cm)の光を照射したもの、蛍光灯(15W×2本、光源との距離10cm)の光を照射したもの、光照射を全く行わなかったもの、の3種の光照射条件で各々

4個の試料をセットする。所定時間後(1、2、3、4時間後)に試料を取り出し、滅菌生理食塩水に浸した滅菌ガーゼで試料上の菌液を拭き取った。拭き取った滅菌ガーゼを10mlの滅菌生理食塩水に入れ十分搅拌した。この上澄み菌液をオートクレーブ滅菌した95mmφのシャーレ寒天培地に植え付け、36℃24Hr培養後大腸菌のコロニー数を計数した。インキュベーターに入れるまでの操作を全く同様にした試料を同一の方法により処理して大腸菌のコロニー数を計数して、その数値を基準にして各試料の所定時間後における生存率を算出した。

【0041】接着層の塗布液に使用するポリシロキサンは、次のものを使用した。

(PS-1) 信越化学製テトラメトキシシラン

(PS-2) コルコート製ポリメトキシシロキサン商品名メチルシリケート51

(PS-3) コルコート製ポリエトキシシロキサン商品名エチルシリケート40

【0042】接着層の塗布液に使用するコロイダルシリカとして、次のものを使用した。

(KS-1) 触媒化成製商品名カタロイドSI-35

0、粒子径7-9nm

(KS-2) 日産化学製商品名スノーテックスST-XS、粒子径4-6nm

【0043】ポリシロキサンもしくはコロイダルシリカを導入する接着層の樹脂溶液としては次のものを使用した。尚、シリコン含有量は樹脂固形分中のSiO<sub>2</sub>に換算して表示した。

(J-1) シリコン含有量3重量%のアクリル-シリコン樹脂キシレン溶液

(J-2) シリコン含有量7重量%のアクリル-シリコン樹脂のキシレンイソプロパノール溶液

(J-3) シリコン含有量3重量%のアクリル-シリコンエマルジョン樹脂水溶液

(J-4) シリコン含有量7重量%のアクリル-シリコンエマルジョン樹脂水溶液

(J-5) シリコン含有量3重量%のエポキシ-シリコン樹脂メチルエチルケトン溶液

(J-6) アクリル樹脂キシレン溶液

(J-7) ポリエステル樹脂キシレン溶液

(J-8) アクリルエマルジョン樹脂水溶液

【0044】ポリシロキサンもしくはコロイダルシリカを上記の樹脂溶液と室温下混合、濃度調製し、接着層形成用塗布液を得た。

【0045】光触媒層の塗布液には次のものを使用した。

(C-1) 酸化チタン微粒子(日本アエロジル社製商品名P-25、結晶粒子径27nm)

(C-2) 酸化チタンゾル(硝酸酸性チタニアゾル、結晶粒子径10nm)

【0046】光触媒の塗布液に使用する金属の酸化物お

よび／または水酸化物のゾル溶液としては次のものを使用した。

(Z-1) シリカゾル 触媒化成製商品名カタロイドS I-30、150℃乾燥後の比表面積180m<sup>2</sup>/g

(Z-2) アルミナゾル 日産化学製 アルミナゾル-200、150℃乾燥後の比表面積400m<sup>2</sup>/g

(Z-3) ジルコニアゾル 日本曹達製ジルコニウムテトラブトキシド(TBZR)をエタノール中で加水分解し、150℃で乾燥後300～500℃で加熱処理した後、稀硝酸水溶液で解膠したもの、150℃乾燥品の比表面積50～80m<sup>2</sup>/g

【0047】光触媒の塗布液に使用するシリコン化合物としては次のものを使用した。

(S-1) テトラエトキシシラン(和光純薬製試薬特級)の5重量%エタノール溶液

(S-2) テトラメトキシシラン(信越化学製)の5重量%エタノール溶液

(S-3) メチルトリエトキシシラン(和光純薬製試薬特級)の5重量%エタノール溶液

(S-4) トリ(β-メトキシエトキシ)ビニルシラン(日本ユニカー社製:商品名:A-172)の5重量%エタノール溶液

上記ゾル溶液、及びシリコン化合物溶液中に酸化チタン光触媒の粉末もしくはゾル液を、使用原料や添加物の種類に応じてpH1.5～9の適当な範囲に調節し、溶媒として水または水-エタノールの混合溶媒で分散させ、所定量の界面活性剤を加えて光触媒層形成用塗布液とした。得られた光触媒層の塗布液に含まれる成分の含有量、塗布液調製直後及び密栓して90日経過後の粘度、粒子の沈降状態をまとめて表1に示した。

【0048】実施例-1～-3は、光触媒に酸化チタン粉末(P-25)を使用した例で、微量のシリコン化合物の添加で90日経過後の光触媒塗布液の安定性が非常に良くなった。

【0049】実施例-4～-6は、光触媒に硝酸酸性チタニアゾルを使用し、更に実施例-5、-6では複合化する金属酸化物のゾルとしてシリカゾルとアルミナゾルを併用しシリコン化合物としてメチルトリエトキシシランを使用したものである。これによりこの塗布液を使用して成膜したコート品の耐沸騰水性、特に水道水中での耐沸騰水性が格段に向上したものとすることが可能となった。実施例-7、-8は、シリコン化合物としてテトラメトキシシランを使用したもので、添加量は少なくとも液の安定性を維持する効果を出すことが可能であった。

【0050】実施例-9は、光触媒として粉末状の酸化チタン(P-25)と硝酸酸性チタニアゾルを併用したもので、複合化する金属酸化物ゾルとしてはシリカゾルとジルコニアゾルを併用し、テトラメトキシシランを添加することで塗布液の安定性と粒子の沈降性が良いもの

とすることができた。

【0051】実施例-10～-12は、シリコン化合物の種類を変えて塗布液を調製したもので、いずれも所定の添加量により安定な塗布液となっていた。

【0052】これに対し、比較例-1～-5では、いずれもシリコン化合物を添加していないため、90日経過後には塗布液の粘度が極端に増加したり、粒子の沈降が必ず起きたりして塗布液として使用する場合、成膜条件のコントロールが困難で一定品質の光触媒コート品を得ることはできなかった。

【0053】<実施例13～17>実施例-1～-5で調製した光触媒塗布液を使用して、光触媒コート品を下記の担体を使用して作成した。担体の材料としては、次のものを使用した。

(TA) プライマー処理ポリエステルフィルム

(TB) ソーダライム製ガラス板

(TC) 金属アルミニウム板

(TD) 高密度ポリエチレン製網(糸の太さ0.2mm、網目の開き0.6mm)

(TE) ポリプロピレン製管(内径30mm、外径36mm)

接着層は、厚さを2ミクロン以下にする時や担体形状が平板以外の時はディッピング法で、担体が平板で厚さを2ミクロン以上にする時は、ペーカアプリアクターにより形成した。接着層の乾燥は、担体の材質が、(TD)、(TE)の場合80℃で、それ以外は120℃で行った。光触媒層は、厚さを2ミクロン以下にする時や担体形状が平板以外の時は、ディッピング法で、担体が平板で厚さを2ミクロン以上にする時は、バーコーターで形成した。光触媒層の乾燥は、接着層を乾燥するのと同じ温度で行った。以下、上記材料の種類や量、塗布膜の厚さ、成膜方法等を変えた実施例および比較例の光触媒担持構造体の性能について表2及び表3にまとめて記述する

【0054】実施例-13～-17で得られた試料で、高温高温下のブラックライトによる耐久性試験、沸騰水浸漬試験、サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験に掛けた試料を、再度光触媒活性を初期と同様の方法によりアセトアルデヒドの光分解量により調べたところ、いずれの試料についても初期のアセトアルデヒド分解量と全く同一の値を示し、初期の光触媒活性を完全に維持していることが分かった。

【0055】実施例-18

実施例13に使用したのと同じの方法により酸化チタン光触媒構造体の試料を作成し、その試料を使用して前記の方法により抗菌性の評価を行った。その結果、光を照射しない暗所においたものでは大腸菌の生存率が1時間後で92%、2時間後で91%、3時間後で91%であったのに対して、ブラックライトの光を照射したものでは1時間後の生存率が52%、2時間後で29%、3

時間後で11%であった。また、蛍光灯の光を照射したもので大腸菌の生存率は、1時間後で76%、2時間後で54%、3時間後で22%であり、暗所においた光触媒構造体の試料に比べて高い抗菌性を示した。

#### 【0056】実施例-19

実施例-13に使用したものと同様のポリエステルフィルム（東洋紡製：コスモシャイン幅1040mm厚さ50μm）に康井精機（株）製マイクログラビアコーターを使用して、実施例-13と同様の接着層塗布液と実施例6の光触媒用塗布液を使用して、光触媒コートポリエステルフィルムを作成した。このポリエステルフィルムの裏面に貼付用の粘着剤と剥離セパレーターフィルムをラミネートして、離型フィルム付き光触媒コート粘着フィルムを作成した。このフィルムは自動車窓ガラス、一般家庭の窓ガラス、医療施設の窓ガラスなどに貼る粘着

表 1

剤付きフィルムとして、その抗菌、防汚、消臭作用を活用できる上に、ガラスの破損時の飛散防止フィルムとしても利用することができた。

【0057】実施例に示したように、担体材料としてポリマー製、ガラス製、金属製のフィルムもしくは板に担持した場合、バーコート法、ディップ法、グラビア印刷法、スプレー法など種々の成膜法により優れた特性のものが得られた。実施例に示したように、光触媒を担持した構造体の光触媒層と接着層の合計の550nmの全光線透過率は、光触媒層の厚さなどによって異なるが、70%以上を示し、好ましい透光性を有したものが得られている。

#### 【0058】

【表1】

実施例	光触媒 種類・含有量		金属酸化物 種類・含有量		シリコン化合物 種類・含有量		初期状態 粘度・沈降		90日経過後 粘度・沈降	
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	cP	%	cP	%
1	C-1	20	Z-1	20	S-1	1	31	100	43	90
2	C-1	10	Z-1	20	S-1	1	14	"	16	85
3	C-1	5	Z-1	5	S-1	0.2	3	"	4	95
4	C-2	30	Z-1	10	S-1	2	33	"	37	100
5	C-2	10	Z-1	10	S-3	0.1	7	"	9	100
6	C-2	2	Z-2	0.3	S-3	0.01	1	"	1	100
			Z-1	2						
7	C-1	0.5	Z-1	0.5	S-2	0.02	1	"	1	95
8	C-1	0.1	Z-1	0.1	S-2	0.002	1	"	1	95
9	C-1	3	Z-1	6	S-1	0.2	2	"	2	90
10	C-2	3	Z-3	0.2	S-4	0.2	3	"	5	95
	C-3	5	Z-1	7						
11	C-3	1	Z-1	2	S-3	0.04	2	"	2	100
12	C-3	0.2	Z-1	0.2	S-1	0.01	1	"	1	100
比較例										
1	C-1	5	Z-1	5	—	—	3	100	12	45
2	C-2	30	Z-1	10	—	—	33	"	430	55
3	C-2	10	Z-1	10	—	—	7	"	23	65
4	C-3	5	Z-2	0.3	—	—	3	"	9	50
			Z-1	7						
5	C-3	1	Z-1	2	—	—	2	"	3	60

注）粒子の沈降は、塗布液の全体積に占める沈降部分の体積が占める割合で示した。

#### 【0059】

【表2】

表 2

実施例	担体種類	接着層塗布液			光触媒層塗布液				接着層厚さ ( $\mu$ )	光触媒層厚さ ( $\mu$ )
		種類	量*1	樹脂溶液	酸化チタン種類	量*2	Z-1量*2	Z-2量*2		
実施例13	TA	PS-1	10	J-1	C-1	20	20	—	3	3
実施例14	TA	PS-1	5	J-1	C-1	2	0	—	1	3
実施例15	TC	PS-1	20	J-2	C-1	5	5	—	4	2
実施例16	TD	PS-2	20	J-2	C-2	30	10	—	5	3
実施例17	TE	PS-2	30	J-2	C-2	10	10	0.3	4	2

\* 1 : 塗布液中の樹脂固型分の濃度

\* 2 : 塗布液中の固型分としての濃度

【0060】

【表3】

表 3

実施例	光触媒活性 アセトアルデヒド	付着性		沸騰水 試験後 付着性	サンシャインウェザーノーター		全光線透過率 %
		耐久性 試験前	耐久性 試験後		試験後の 表面状態	試験後の 付着性	
実施例13	A	10	10	—*6	A	10	63
実施例14	A	10	10	—*6	A	10	75
実施例15	B	10	10	—*6	A	10	—*5
実施例16	B	10	10	—*6	A	—*3	—*4
実施例17	B	10	10	10	A	10	82

\* 3 : 碁盤目テープ法が使用できないため、粘着テープ面を実体顕微鏡で観察し

たが、光触媒層は付着していなかった。

\* 4 : 形状が異常であるため測定できず。

\* 5 : 基板が不透明なため測定できず。

\* 6 : 評価していない。

【0061】

【発明の効果】本発明の光触媒コーティング剤によれば光触媒層は担体に強固に接着しており、光触媒活性は非常に高く、しかも光触媒作用により担体が劣化したり、光触媒が脱離したりすることがなく、光照射下でも長期間使用できる。また、沸騰水中への浸漬試験後も高い付着性を維持し、サンシャインカーボンアークウェ

ザーメーターによる促進耐候性試験後においても高い付着性を保っていることから、高温多湿の環境下で使用可能な光触媒担持体を得ることができる。更に、可視光を透過する透明なものも得られるので、担体の柄を損なうことがなく触媒を担持することが出来るため、担体の装飾性を損なうことのない優れた光触媒担持構造体を得ることができる。